

COD自動計測のための硝酸銀自動添加装置

(正)小林正喜¹⁾、(賛)小林茂樹¹⁾、○(賛)門馬達也¹⁾

1) (株)クレハ環境

1. はじめに

化学的酸素要求量（COD）は水質汚濁の指標であり、工場などではJIS K0806に規定されたCOD自動計測器を用いて排水のCODを連続的にモニタリングしている。工場排水はCOD測定妨害物質である塩化物イオン濃度が低いため、従来のCOD自動計測器で計測が可能である。しかし、産業廃棄物焼却排ガス洗浄排水のように塩化物イオン濃度が高い場合、従来のCOD自動計測器では、硝酸銀の添加量が不足し測定値に誤差を生じていた。これを解決するため、導電率を指標として排水中の塩化物イオン濃度を推算し、その濃度に応じた硝酸銀を自動添加する装置を開発したのでここに報告する。

2. 経緯

当社はCOD自動計測器を用い排水のCODを連続的にモニタリングしている。しかし、塩化物イオン濃度が3000mg/Lと高い場合に、COD自動計測器がJIS K0102に規定されたCOD測定（以下JIS法と略す）値よりも著しく高い数値を検出する現象が発生していた。これは、JIS法では塩化物イオンのマスキング剤である硝酸銀を塩化物イオンの当量以上を添加して測定するのに対し、COD自動計測器での添加量は常に一定なので高塩化物イオン濃度の場合、硝酸銀の添加不足となることが原因であった。図1に硝酸銀を塩化物イオンの当量以上を添加したJIS法と硝酸銀（濃度200g/L）添加量を5mlと一定にした場合のCODを示す。このように硝酸銀の添加不足によって、未反応の塩化物イオンによる妨害を受けCODに正の誤差が生じる。これを防止するため、あらかじめCOD自動計測器で不足分の硝酸銀（自動計測器での添加と合わせ塩化物イオン約5000mg/L当量）を事前に添加して計測することにした。しかし、塩化物イオン濃度計測は毎時行っていなかったため、低濃度となった場合でも高価な硝酸銀を必要以上に添加してしまっていた。そこで数時間に一度塩化物イオン濃度を測定し、低濃度となったことを確認した場合には添加を中止することにした。この様にしても硝酸銀の添加を中止した直後に塩化物イオン濃度上昇によるCODの上昇が発生するなど、正確な測定が後手になってしまう状況だった。図2に当社排水の硝酸銀事前添加時のCODと塩化物イオン濃度推移を示す。2点の著しいCODの上昇は硝酸銀の事前添加を中止していた時間帯である。

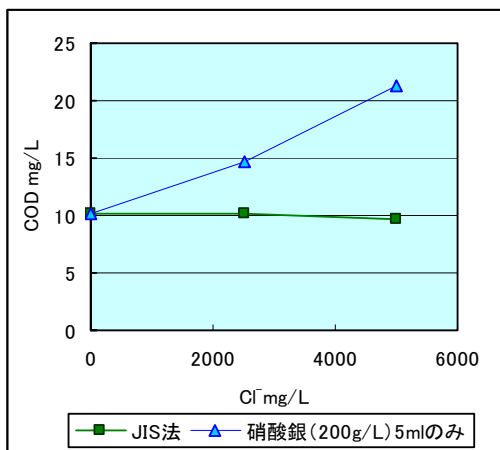


図1. 塩化物イオンがCODに与える影響

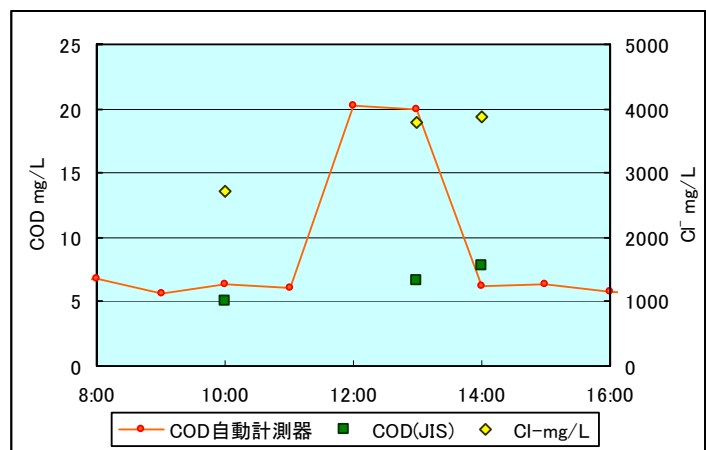


図2. 硝酸銀事前添加時のCODと塩化物イオン濃度推移

【連絡先】 〒974-8232 福島県いわき市錦町四反田 30 番地 Tel (0246)-63-1231 FAX (0246)-63-1380

株式会社クレハ環境 門馬達也

【キーワード】 COD自動計測器、硝酸銀、導電率計

3. 導電率計の活用

当社排水中の塩化物イオンは 800~4700mg/L 程度で変動している。硝酸銀の事前添加を常時行えば正確な測定は行えるが、濃度に関わらず常に塩化物イオン濃度最大値対応量の硝酸銀を添加するのは望ましくない。そこで塩化物イオン濃度の指標が必要であるが、当社排水において臭化物イオンが平均 90mg/L、最大 560mg/L 程度含まれているため、塩化物イオン電極は指標として使用することはできない¹⁾。つまり、電極を構成している塩化銀が臭化物イオンと反応してより溶解度の低い臭化銀に置換されてしまい当量以上の正の誤差(図 3)を生じてしまう。そこで図 4 のように排水中の塩化物イオン濃度と良好な相関関係がある導電率を塩化物イオン濃度の指標とした。ここで排水の導電率が塩化マグネシウム標準溶液の導電率よりも高く検出されるのは、排水中に含まれる硫酸塩によるものである。また、排水中の電解質の変動により塩化物イオン濃度が導電率から推算した値よりも高くなる場合を考慮し、導電率計からの推算塩化物イオン濃度よりも 300mg/L 高く算定した。なお、塩化物イオン源として塩化マグネシウムを使用したのは、焼却排ガスの中和剤に水酸化マグネシウムを使用しているためである。

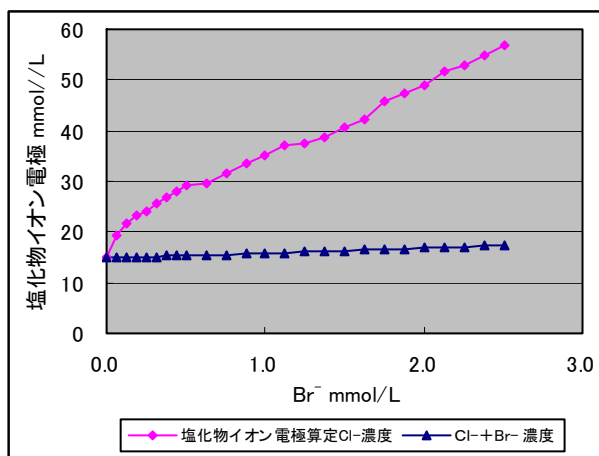


図 3. 臭化物イオンが塩化物イオン電極に及ぼす影響

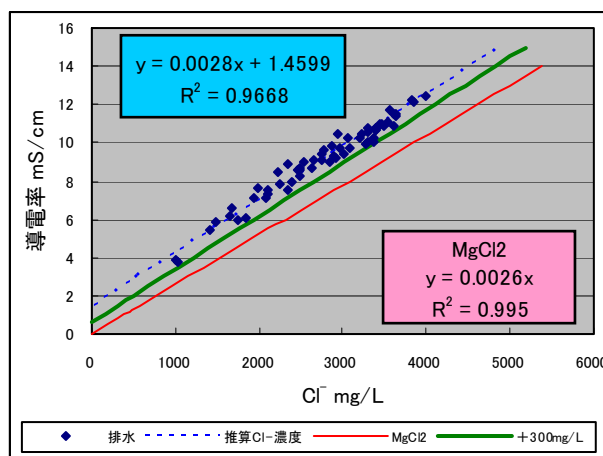


図 4. 塩化物イオンと導電率相関図

4. 導電率を指標とした硝酸銀自動添加装置の開発

導電率を指標とし、そこから算定した塩化物イオン濃度に応じCOD自動測定装置での硝酸銀添加不足分を事前に自動添加する装置を図 5 に示す。

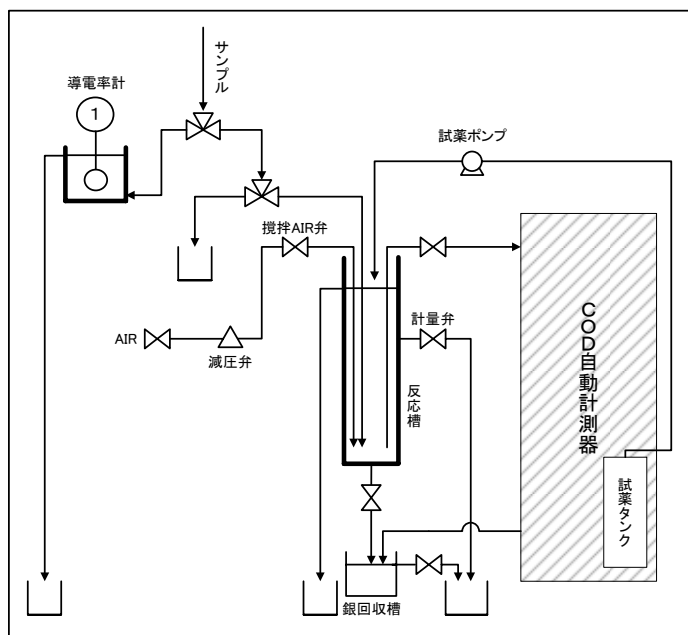
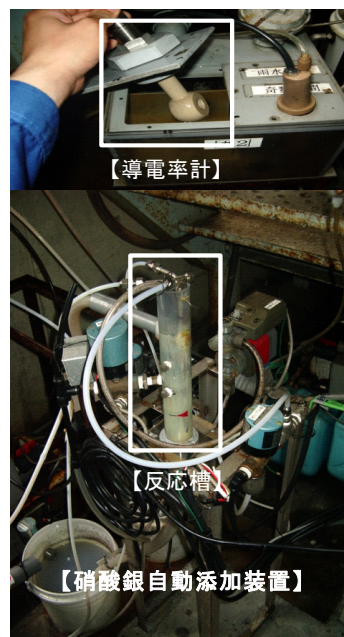


図 5. 硝酸銀自動添加装置フロー図



5. 装置概要

硝酸銀自動添加装置の稼働は次の通りである。まず、定時になると反応槽のオーバーフローを止め、サンプルを計量する。そこに導電率計より算定した塩化物イオン濃度に応じCOD自動計測器試薬タンクからポンプで硝酸銀(濃度 200g/L)を所定量添加する。また、同時にエアによる攪拌も行う。その後サンプルをCOD自動計測器に吸引し、残液は銀回収槽へ排出する。排出後にサンプルラインを切り換えエア洗浄し、次回測定時間までオーバーフロー状態で待機する。算定塩化物イオン濃度レンジは5レンジあり、5000mg/Lまで対応可能である。各レンジの硝酸銀添加量を表1に示す。

表1. 各レンジの硝酸銀添加量

算定Cl ⁻ 濃度レンジ [mg/L]	硝酸銀添加量 [ml]	当量Cl ⁻ 濃度 [mg/L]
2900未満	0	0
2900～3499	3.6	855
3500～3999	7.25	1721
4000～4499	10.75	2552
4500以上	12.75	3027

※ 硝酸銀添加量は反応槽 176 ml に対しての量

6. 結果および考察

図6に硝酸銀自動添加装置稼働時のCODと塩化物イオン濃度推移を示す。この図に示すように導電率の指標で塩化物イオンのモニタリングができていることがわかる。これにより塩化物イオン濃度が変動しても、その濃度に応じた硝酸銀の添加が自動でできるようになった。つまり、塩化物イオン濃度に応じ硝酸銀の添加をすることにより、3000mg/L以上の高濃度となってもマスキング不足による著しいCODの上昇が発生しなくなった。また、算定塩化物イオン濃度レンジを作り塩化物イオンが低濃度となった場合でも、自動切換により過剰な硝酸銀の添加を抑えることができるようになった。この硝酸銀自動添加装置の稼働により、測定誤差が発生していた高塩化物イオン濃度域でも正確な測定が行えることがわかった。

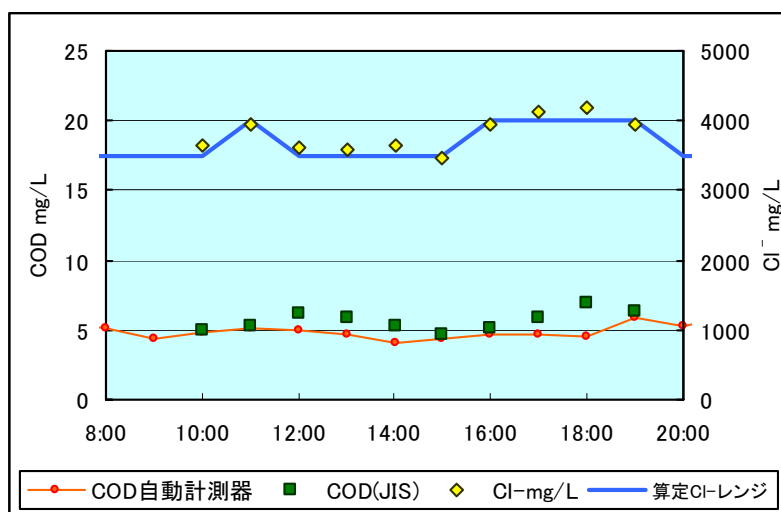


図6. 硝酸銀自動添加装置稼働時のCODと塩化物イオン濃度推移

7. まとめ

排水の塩化物イオン濃度の変動に対応した本装置により、高価な硝酸銀の消費を抑えつつ、塩化物イオンのマスキング不足がなくなり正確な測定ができるようになった。本装置が当社と同様な問題を抱える産業廃棄物処理施設等における排水CODモニタリングの一助となれば幸いである。

—参考文献—

- 1) 東北大学選鑛製錬研究所彙報 Vol. 27, No. 1/2 (19720325) p66